



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06256013 A**(43) Date of publication of application: **13 . 09 . 94**

(51) Int. Cl.

C01B 35/12**C03C 8/04****C04B 41/86**(21) Application number: **05078483**(22) Date of filing: **26 . 02 . 93**(71) Applicant: **HAKUSUI CHEM IND LTD**(72) Inventor:
TODA TOKU
YAZAKI TATSUO
HIBINO HIDEO
ISHIDA KENJI
NAKAGAKI KIYOMI(54) **PRODUCTION OF ZINC BORATE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce zinc borate useful as flux for pottery, raw material for borosilicate glass, flame-retardant, antimicrobial agent, acaricide, etc., having low-moisture and a small amount of soluble salts by a dry method efficiently and simply.

CONSTITUTION: 1 mol of zinc oxide (or zinc hydroxide, basic zinc carbonate or active zinc flower) having $\leq 0.1 \mu\text{m}$ particle diameter is uniformly mixed with 1-1.5mol calculated as boric acid of boric acid and/or diboron trioxide and burnt at 700-980°C.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256013

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 35/12	C	7302-4G		
C 0 3 C 8/04				
C 0 4 B 41/86	A			

審査請求 未請求 請求項の数5 書面(全6頁)

(21)出願番号 特願平5-78483

(22)出願日 平成5年(1993)2月26日

(71)出願人 000234395

白水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区豊崎3丁目9番7号

(72)発明者 戸田 徳

京都府亀岡市大井町並河1丁目11番1-303号

(72)発明者 矢崎 達雄

大阪府吹田市上山田1番7-617号

(72)発明者 日比野 秀夫

岐阜県土岐市曾木町414番地の3

(72)発明者 石田 健治

岐阜県土岐市曾木町495番地の1

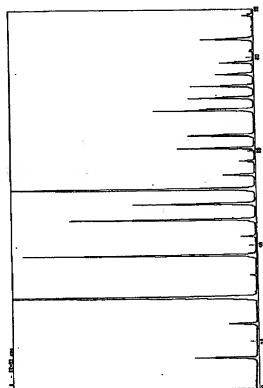
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硼酸亜鉛の製造方法

(57)【要約】

【目的】 水分量および可溶性塩類が少なく、陶磁器用の融剤、硼珪酸ガラスの原料、難燃化剤、抗菌剤、抗ダニ剤等として有用な硼酸亜鉛を、乾式法によって効率よく且つ簡単に製造することのできる方法を提供することを目的とする。

【構成】 粒子径が0.1μm以下である酸化亜鉛(または水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛もしくは活性亜鉛華)1モルに対して、硼酸および/もしくは三酸化二硼素を硼酸換算で1~1.5モル使用し、これらを均一に混合してから、700~980℃で焼成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子径が0.1 μm 以下である酸化亜鉛1モルに対して、硼酸および／もしくは三酸化二硼素を硼酸換算で1～1.5モル使用し、これらを均一に混合してから、700～980℃で焼成することを特徴とする酸化亜鉛の製造方法。

【請求項2】 酸化亜鉛に代えて水酸化亜鉛を使用する請求項1記載の酸化亜鉛の製造方法。

【請求項3】 酸化亜鉛に代えて塩基性炭酸亜鉛を使用する請求項1記載の酸化亜鉛の製造方法。

【請求項4】 酸化亜鉛に代えて活性亜鉛華を使用する請求項1記載の酸化亜鉛の製造方法。

【請求項5】 陶磁器用融剤として使用する酸化亜鉛を製造する請求項1～4のいずれかに記載の酸化亜鉛の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酸化亜鉛の製造方法に関し、本発明によって得られる酸化亜鉛は陶磁器用の融剤、硼硅酸ガラスの原料、燐化剤、抗菌剤、抗ダニ剤等として有用である。

【0002】

【従来の技術】 酸化亜鉛の製法としては、従来より湿式法と共融法とが知られている。湿式法としては、硼酸の飽和溶液に塩基性炭酸亜鉛を加えて煮沸した後放置して結晶させる方法や、過剰量の四硼酸ナトリウム溶液に硫酸亜鉛を加えて沈殿させる方法がある（ZINC CHEMICALS M. FARNSWORTH C. H. KLINE A STUDY COMMISSIONED BY THE INTERNATIONAL LEAD ZINC RESEARCH ORGANIZATION INC. P. 131, 1973）。一方、共融法としては、酸化亜鉛と三酸化二硼素とを共融させることによって得る方法が知られている。

【0003】 また酸化亜鉛は溶融効果が大きいので、これを陶磁器用の融剤として使用すると、従来の硼酸フリット等を使用した場合に比べて使用量を半以下に低減することができ、これによりタイル等の軽量化を推進し得るばかりでなく、酸化亜鉛は白色粉末であって水に不溶性であるため、スリッ中に沈殿物を生じることがなく、また熱膨張係数が小さいので貫入に対して安定であり、更には焼成温度域が広いので製品の歩留を高めることができ、また光沢が良好で透明度の高い釉面が得られるなど、焼成後の性質も改善され、コスト的にも有利であるといわれている（W. M. JACKSON CHROMIC BULLETIN Vol. 68, No. 1, 87, 1989）。

【0004】 しかしながら、上記の様な方法によって得られる従来の酸化亜鉛は、陶磁器用の融剤として必ずしも満足し得るものとはいえない。即ち、湿式法によつ

得られる酸化亜鉛の組成は、酸化亜鉛分38～40%、三酸化二硼素45～48%、水分13～16%、可溶性塩類5～15%であり、この様に水分や可溶性塩類を多量含む酸化亜鉛を陶磁器用の融剤として精調合物に混合すると、スリッ中に沈殿物を生じたり、精調物の組成が変化して焼成後の釉面や顔料に悪影響を与えることもある。加えて、この方法は湿式法であるため酸化亜鉛としての収率も満足し得るものとはいえない。

【0005】 一方、共融法によって得られる酸化亜鉛はガラス状として得られるので作業性が悪く、また陶磁器用の融剤として使用した場合も貫入に対して安定性を欠き且つ光沢の良好な釉面も得られにくいといった難点がある。

【0006】 また、単に硼酸とフランス法等によって得られる一般の酸化亜鉛（粒子径0.2～0.5 μm ）を混合して焼成する方法では、焼成前に硼酸と酸化亜鉛を十分均一に混合しておく必要があるが、これらを事前に均一に混合することは意外に困難であつて、得られる酸化亜鉛は混合不足により不均一なものとなり易い。加えて焼成反応を完結させるには930度以上の高温を採用する必要があり、また焼成過程では徐々にゆっくりと昇温させる必要があるので、焼成に非常に長時間を要するという欠点も指摘される。

【0007】 加えて酸化亜鉛を焼成する時に生成する遊離の硼素分が窯を傷めたり、或は製造される酸化亜鉛の品質が一定になりにくいという傾向があり、釉面にピーティングやピンホール、気泡等の欠陥を生じること多い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の様な従来技術の問題点に着目してなされたものであつて、その目的は、可溶性塩類や水分の含有量が少なく、且つ品質が安定しており、陶磁器用の融剤等として優れた性能を発揮し得る酸化亜鉛を効率よく安価に製造することができる方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決することのできた本発明に係る酸化亜鉛の製法は、粒子径が0.1 μm 以下である酸化亜鉛1モルに対して、硼酸および／もしくは三酸化二硼素を硼酸換算で1～1.5モル使用し、これらを均一に混合してから、700～980℃で焼成するところに要旨を有するものである。

【0010】 尚上記方法を実施するに当たっては、酸化亜鉛に代えて水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛もしくは活性亜鉛華を使用することも有効である。また本発明によって得られる酸化亜鉛は、特に陶磁器用の融剤として有用である。

【0011】

【作用】 本発明では、上記の様に粒子径が0.1 μm 以下である酸化亜鉛（または水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛

もしくは活性亜鉛華) 1モルに対して、硝酸および／もしくは三酸化二硼素を硝酸換算で1～1.5モル使用し、これらを均一に混合してから、700～980℃で焼成するものであり、これにより焼成前の硝酸および／または三酸化二硼素と均一に混合し易くし、それにより短時間の処理で均一に混合可能になるとともに、焼成を低温且短時間で可能にし、ひいては焼成後の組成を均一にすると共に水分や可溶性塩類の少ない硝酸亜鉛を製造することが可能となる。

【0012】本発明においては、一次粒子径が0.1μm以下の酸化亜鉛と、硝酸および／または三酸化二硼素を使用する。酸化亜鉛の代わりに水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛もしくは活性亜鉛華を使用することも可能である。そこで、以下の説明では、硝酸および／または三酸化二硼素を硝酸類と称し、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛もしくは活性亜鉛華を亜鉛華類と称することとする。

【0013】本発明を実施するに当たっては、まず亜鉛華類として粒子径が0.1μm以下の微粒子を使用することが重要となる。しかるに、従来の酸化亜鉛等の粒子径は通常0.2～0.5μm程度であり、この様に比較的粗粒のものを使用すると、焼成前における硝酸類との混合が不十分となって均一な焼成物が得られ難くなり、前述の如く焼成反応不足による可溶性塩類や水分量の増大といった難点を解消することができなくなる。

【0014】ところが、粒子径が0.1μm以下の微粒子の亜鉛華類を使用すると、焼成前の硝酸類との混合を短時間で均一に行うことができ、その結果、焼成を比較的低温で万遍なく均一に行うことができ、それにより水分や可溶性塩類の少ない硝酸亜鉛を焼成物として容易に得ることができ。

【0015】また、亜鉛華類と硝酸類との配合比率は、亜鉛華類1モルに対して硝酸類を硝酸換算で1～1.5モル、より好ましくは1.1～1.4モルの範囲とすることが必要であり、硝酸類の配合比率が相対的に多過ぎる場合は、可溶性塩類が多くなり、一方亜鉛華類の配合量が相対的に多過ぎる場合は、焼成物中の硝酸亜鉛の量が不足気味となって、陶磁器用の溶剤等としての優れた機能を発揮できなくなる。

【0016】本発明を実施するに当たっては、まず硝酸類と亜鉛華類とを所定量秤量して予め均一に混合する。混合所要時間は、混合装置の混合性能によっても変わってくるので一律に決めることはできないが、通常は30分乃至1時間程度で十分である。尚、回転窯等の様に混合機能を備えた焼成窯を使用する場合は、必ずしも予め混合しておかなくともよい。

【0017】次いでこの混合物を700～980℃、より好ましくは750～900℃で焼成する。焼成温度が700℃未満では固相反応が十分に進行せず、未反応物として多量の硝酸類がそのまま可溶性塩類として残存す

るため本発明の目的を果たすことができない。一方980℃を超える高温になると、焼成物がガラス状となり、生成する硝酸亜鉛が細かく均一に分散し難くなって作業性が悪化し、且つ陶磁器用の溶剤として用いた場合にも、本発明で期待される様な優れた機能を発揮できなくなる。

【0018】焼成時間は特に限定されないが、好ましいのは30分乃至24時間、より好ましくは1時間乃至6時間の範囲であり、30分未満では焼成が不十分になる傾向があり、24時間を超えて長時間焼成しても焼成反応はそれ以上進行しないので経済的に無駄である。

【0019】かくして得られる焼成物は、粉末状の硝酸亜鉛であり、未反応物である硝酸類や水分を殆ど含まず、陶磁器用の溶剤として非常に優れた性能を発揮するばかりでなく、珪酸ガラスの原料、珪酸化剤、抗菌剤、抗ダニ剤等として優れた性能を発揮する。

【0020】以下、実施例を挙げて本発明の構成及び作用効果により具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0021】

【実施例】

実施例1

平均粒子径0.05μmの微粒子状酸化亜鉛45kgと硝酸55kgを、予め混合することなくロータリーキルンを用いて混合しながら800℃で3時間焼成し、75kg(収率99%)の硝酸亜鉛を得た。この硝酸亜鉛の組成は、酸化亜鉛59%、三酸化二硼素40%、水分0.1%、可溶性塩類1%であった。

【0022】実施例2

平均粒子径0.05μmの微粒子状活性亜鉛華45kgと硝酸55kgを予めモルタルミキサーで30分間混合し、電気窯を用いて900℃で6時間焼成し、75kg(収率99%)の硝酸亜鉛を得た。この硝酸亜鉛の組成は、酸化亜鉛59%、三酸化二硼素40%、水分0.1%、可溶性塩類1%であった。

【0023】実施例3

平均粒子径0.05μmの微粒子状活性亜鉛華69kgと三酸化二硼素31kgを予めモルタルミキサーで30分間混合し、電気窯を用いて750℃で3時間焼成し、99kg(収率99%)の硝酸亜鉛を得た。この硝酸亜鉛の組成は、酸化亜鉛59%、三酸化二硼素41%、水分0%、可溶性塩類0%であった。

【0024】実施例4

平均粒子径0.05μmの微粒子状水酸化亜鉛50kgと硝酸50kgを、予め混合することなくロータリーキルンを用いて混合しながら800℃で3時間焼成し、68kg(収率99%)の硝酸亜鉛を得た。この硝酸亜鉛

の組成は、酸化亜鉛58%、三酸化二硼素40%、水分0.2%、可溶性塩類2%であった。

【0025】実施例5

平均粒子径0.05 μ mの微粒子状塩基性炭酸亜鉛56kgと硼酸44kgを予めモルタルミキサーで30分混合し、電気窯を用いて900℃で6時間焼成し、60kg(収率99%)の硼酸亜鉛を得た。この硼酸亜鉛の組成は、酸化亜鉛58%、三酸化二硼素40%、水分0.2%、可溶性塩類1%であった。

【0026】比較例1

平均粒子径0.3 μ mの粗粒炭酸亜鉛45kgと硼酸55kgを予めモルタルミキサーで2時間混合し、電気窯を用いて900℃で24時間焼成し、73kg(収率98%)の硼酸亜鉛を得た。得られた生成物の組成は、酸化亜鉛61%、三酸化二硼素39%、水分0.1%、可溶性塩類9%であった。

【0027】比較例2

平均粒子径0.05 μ mの微粒子状酸化亜鉛45kgと硼酸55kgを予めモルタルミキサーで2時間混合し、電気窯を用いて600℃で24時間焼成し、73kg(収率98%)の硼酸亜鉛を得た。得られた生成物の組成は、酸化亜鉛61%、三酸化二硼素39%、水分0.2%、可溶性塩類21%であった。

【0028】比較例3

平均粒子径0.05 μ mの微粒子状酸化亜鉛45kgと硼酸55kgを、予めモルタルミキサーで2時間混合し、電気窯を用いて900℃で24時間焼成し、75kg(収率99%)の硼酸亜鉛を得た。得られた生成物の組成は、酸化亜鉛61%、三酸化二硼素39%、水分0.1%、可溶性塩類0.1%であったが、生成物はガラス状化しており、均一に細かく粉砕し難いものであった。

【0029】比較例4

硼酸41kgを100℃の水100リットルに溶解させ、塩基性炭酸亜鉛21kgを加えてから十分に攪拌した後、2時間煮沸した。その後、一晩放置し結晶化させてから濾過すると、35kg(収率70%)の硼酸亜鉛が得られた。

【0030】性能試験1

下記基本組成の釉に、上記実施例及び比較例で得た各硼酸亜鉛を4%添加して均一に混合した後、壁タイル素地に施釉して焼成した。

(釉基礎組成)

0.20 KNaO
0.43 CaO
0.27 ZnO 0.27 Al₂O₃ 2.66 SiO₂
0.10 BaO

【0031】その結果、実施例1～5で得た硼酸亜鉛を使用したものは、SK3aの良好な透明光沢釉が得られ

たのに対し、比較例1～4で得た硼酸亜鉛を使用したものでは、釉面の色がばらつきを有し且つ光沢も乏しかった。

【0032】性能試験2

下記基本組成の釉に、上記実施例及び比較例で得た各硼酸亜鉛を4%添加して均一に混合した後、壁タイル素地に施釉して焼成した。

(釉基礎組成)

0.25 KNaO
0.40 CaO
0.35 ZnO 0.30 Al₂O₃ 2.50 SiO₂
0.10 BaO

【0033】その結果、実施例1～5で得た硼酸亜鉛を使用したものは、良好な乳濁釉が得られたが、比較例1～4で得た焼成物を使用したものでは、釉面の色がばらつきを有し且つ光沢も乏しかった。

【0034】性能試験3

下記基本組成の釉に、上記実施例1、比較例1及び比較例4で得た各焼成物を4%添加して均一に混合した後、壁タイル素地に施釉して1000℃で24時間焼成した。

(釉基礎組成)

0.20 KNaO
0.43 CaO
0.27 ZnO 0.27 Al₂O₃ 2.66 SiO₂
0.10 BaO

【0035】その結果、実施例1で得た硼酸亜鉛を用いて得たタイルの不良率はビーディング0.1%、ピンホール0.2%、気泡0.2%、貫入0.1%であり、全体としての不良率は0.6%であった。これに対し、比較例1で得た酸化亜鉛を用いて得たタイルの不良率は、ビーディング1.9%、ピンホール1.5%、気泡1.1%、貫入1.0%で、全体としての不良率は5.5%、比較例2で得た酸化亜鉛を用いて得たタイルの不良率は、ビーディング6.0%、ピンホール3.9%、気泡5.2%、貫入4.8%で、全体としての不良率は19.9%、比較例3で得た酸化亜鉛を用いて得たタイルの不良率は、ビーディング1.3%、ピンホール1.3%、気泡1.4%、貫入1.2%で、全体としての不良率は5.2%、比較例4で得た焼成物を用いて得たタイルの不良率は、ビーディング4.2%、ピンホール3.2%、気泡3.3%、貫入2.9%で、全体としての不良率は13.6%であった。

【0036】尚、図1は実施例1～5で得た硼酸亜鉛のX線解析チャート、図2は比較例1で得た硼酸亜鉛のX線解析チャート、図3は比較例4で得た硼酸亜鉛のX線解析チャートを矢々示したものであり、これらの図を対比すれば明らかである様に、本発明によって得た硼酸亜鉛のX線解析チャートは、比較例で得たものに比べてい

非常にシャープであり、比較例で得たものに比べて不純物量が非常に少なく、高純度のものであることが分かる。

【0037】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、水分量および可溶性塩類が非常に少なく、陶磁器用の融剤、硼珪酸ガラスの原料、難燃化剤、抗菌剤、抗ダニ剤等として有用な硼酸亜鉛を、乾式法を採用して簡単な方法で効率よく製造し得ることになった。

*

*【0038】

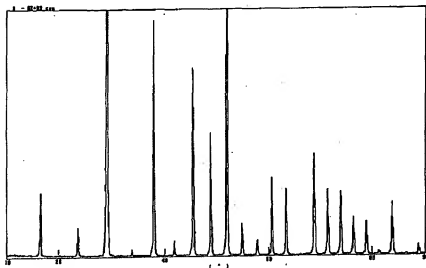
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得た硼酸亜鉛のX線解析チャートを示す図である。

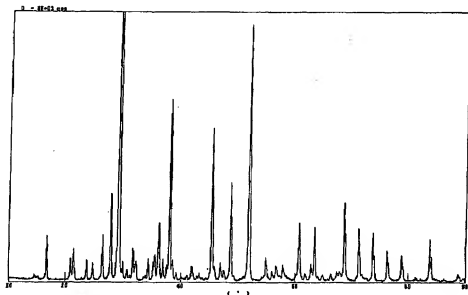
【図2】比較例1で得た酸化亜鉛のX線解析チャートを示す図である。

【図3】比較例4で得た酸化亜鉛のX線解析チャートを示す図である。

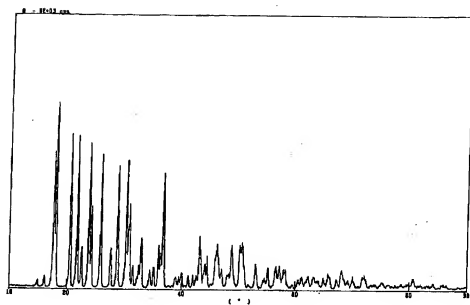
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 中垣 清美
愛知県名古屋市中区辻町1-8辻町住宅2
街区8棟303号